

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Patentschrift**
(10) DE 39 04 514 C2

(5) Int. Cl. 6:

D 06 L 1/00

D 06 F 35/00

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Öffentliche Prüfstelle und Textilinstitut für
Vertragsforschung eV, 47798 Krefeld, DE

(74) Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

(72) Erfinder:

Schollmeyer, Eckhard, Prof. Dr., 47906 Kempen, DE;
Knittel, Dierk, Priv.-Doz. Dr.phil., 47809 Krefeld, DE;
Buschmann, Hans-Jürgen, Dr., 47807 Krefeld, DE;
Kosfeld, Robert, Prof. Dr., 52080 Aachen, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US 40 12 194
Chemistry and Industry 1982, 385-390;

(54) Verfahren zum Reinigen bzw. Waschen von Bekleidungsstücken o. dgl.

(57) Verfahren zum Reinigen bzw. Waschen von Bekleidungsstücken, Heimtextilien, Teppichen oder dgl., bei denen man diese zur Entfernung von Verschmutzungen in einem Reinigungs- bzw. Waschmedium, ggf. unter Einwirkung einer mechanischen Bearbeitung behandelt, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reinigungs- oder Waschmedium ein überkritisches Fluid verwendet, wobei bei Temperaturen zwischen etwa 20°C und etwa 240°C und/oder einem Druck zwischen etwa $74 \cdot 10^5$ Pa und etwa $400 \cdot 10^5$ Pa gereinigt bzw. gewaschen wird.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen bzw. Waschen von Bekleidungsstücken, Heimtextilien, Teppichen o. dgl. mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1.

Es sind grundsätzlich zwei verschiedene Verfahren im Bereich der gewerblichen Wäsche bekannt, um Bekleidungsstücke, Heimtextilien, Teppiche o. dgl. von Verschmutzungen zu befreien. Hierbei unterscheiden sich diese beiden Verfahren durch das jeweils verwendete Reinigungs- bzw. Waschmedium.

In der chemischen Reinigung werden als Reinigungsmedium organische Lösungsmittel verwendet. Hierbei sind insbesondere niedrig siedende Alkane (Benzine), chlorierte oder fluorierte Lösungsmittel zu nennen, wobei Perchlorethylen vorrangig eingesetzt wird.

Im Bereich der gewerblichen Wäschereien wird als Waschmedium eine wässrige Lösung verwendet, die die üblichen Waschhilfsmittel, wie beispielsweise Alkalispender, Komplexmittel und Tenside, enthält.

Die zuvor beschriebenen beiden Verfahren werden entweder in diskontinuierlich arbeitenden oder kontinuierlich arbeitenden Maschinen durchgeführt. Hierbei weisen die kontinuierlich zu betreibenden Maschinen eine Vielzahl von hintereinander angeordneten Waschkammern auf, so daß die zu reinigende Wäsche während des Waschprozesses kontinuierlich von Waschkammer zu Waschkammer transportiert wird, während üblicherweise das Waschmedium, das aus dem zuvor beschriebenen wässrigen System oder den organischen Lösungsmitteln besteht, im Gegenstrom zu den transportierten Wäschestücken geführt wird. Die diskontinuierlichen Maschinen bestehen in der Regel aus einer einzigen Waschkammer, die mit einer in der Wandung perforierten Waschtrommel zur Aufnahme der Wäschestücke versehen ist. Hierbei werden die Wäschestücke zunächst in dem zuvor genannten Wasch- bzw. Reinigungsmedium behandelt und anschließend mit frischem Wasch- bzw. Reinigungsmedium vielfach mehrmals gespült.

Die zuvor beschriebenen bekannten Verfahren weisen eine Reihe von Nachteilen auf. So ist es stets bei der Anwendung von wässrigen Systemen erforderlich, die nach der Wäsche naß vorliegenden Wäscheteile aufwendig zu trocknen. Hierfür werden in der Regel die Wäscheteile in einem ersten Schritt mechanisch entwässert und anschließend hängend in einem Tunnelfinisher getrocknet. Anschließend müssen die trockenen Wäscheteile gebügelt werden, so daß selbst bei einem kontinuierlich durchgeführten Waschprozeß mehrfach manuelle Arbeit anfällt. Auch erfordert das Verdampfen des in den mechanisch vorentwässerten Wäscheteilen vorhandene Restwasser einen relativ hohen Energieaufwand. Ferner liegt der spezifische Wasserverbrauch relativ hoch, wodurch somit entsprechende Abwasserprobleme auftreten können.

Bei der chemischen Reinigung treten weitere Probleme auf. So sind die z. Zt. vorzugswise verwendeten chlorierten Kohlenwasserstoffe, insbesondere das Perchlorethylen, im Umgang problematisch. Dies wiederum bedeutet, daß die emittierte Menge an Perchlorethylen minimiert werden muß, was einen erhöhten maschinentechnischen Aufwand beinhaltet, um im Gebrauch der Maschinen und bei der Reinigung der Lösungsmittel die Einhaltung der gesetzlichen Höchstkonzentration zu gewährleisten. Hierdurch läßt sich jedoch nicht das Problem lösen, daß gewisse Wäscheteile, die beispielsweise Polyesterfasern enthalten, halogenierte Lösungsmittel adsorptiv binden. So konnte beispielsweise durch Messungen festgestellt werden, daß polysterhaltige Textilien nach einer chemischen Reinigung eine Restkonzentration an Perchlorylen bis etwa 2,5 Gew.-% aufwiesen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der angegebenen Art zur Verfügung zu stellen, durch das die Verschmutzungen aus Bekleidungsstücken, Heimtextilien, Teppichen u. dgl. unter Verzicht von organischen Lösungsmitteln oder wässrigen Systemen besonders gut entfernt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird im Gegensatz zum vorstehend aufgeführten Stand der Technik nicht mit einem organischen Lösungsmittel oder einem wässrigen System gearbeitet, sondern statt dessen ein überkritisches Fluid verwendet, das die in den Wäscheteilen enthaltene Verschmutzung löst und entfernt. Hierbei wird unter dem System überkritisches Fluid ein solches System verstanden, bei dem der Druck und/oder die Temperatur des Fluids oberhalb des für das jeweilige Fluid charakteristischen kritischen Druckes, der für das jeweilige Fluid charakteristischen kritischen Temperatur und/oder das Volumen unterhalb des kritischen Volumen liegen. Mit anderen Worten befindet sich somit das überkritische Fluid oberhalb des kritischen Punktes, wobei ein derartiges System auch als superkritisches Gas oder Flüssigkeit im superkritischen Zustand bezeichnet wird. Hierbei weist das überkritische Fluid annähernd die Viskosität des entsprechenden Gases und eine Dichte auf, die annäherungsweise der Dichte des entsprechend verflüssigten Gases entspricht.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. So konnte festgestellt werden, daß bedingt durch die relativ niedrige, mit Gasen vergleichbare Viskosität die für die Entfernung von Verschmutzungen erforderlichen Stoffaustauschvorgänge relativ schnell ablaufen, während die Löslichkeit der Verschmutzungen in dem überkritischen Fluid durch dessen hohe, mit einer entsprechenden Flüssigkeit vergleichbaren Dichte, verbessert wird. Hierdurch wird wiederum bewirkt, daß Verschmutzungen, wie beispielsweise Fette, Öle, Pigmentverschmutzungen, stärkeltige Verschmutzungen und/ oder kohlenhydrathaltige Verschmutzungen, in dem überkritischen Fluid besonders schnell und gut gelöst und somit aus den demgemäß behandelten Teilen entfernt werden. Da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Wäscheteile wesentlich kürzer im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren behandelt werden, werden die Wäscheteile entsprechend weniger mechanisch beansprucht und somit weniger geknautscht, so daß vielfach bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Bügeln der gewaschenen bzw. gereinigten Teile entfallen kann. Auch ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Trocknen der behandelten Teile nicht erforderlich, da bei einer Expansion des überkritischen Fluids das für die Reinigung bzw. Wäsche eingesetzte Fluid sofort gasförmig wird und sich entsprechend verflüchtigt. Dies wiederum führt dazu, daß das erfindungsgemäße Verfahren in seiner Gesamtenergiebilanz wesentlich günstiger ist als die herkömmlichen Verfahren, die mit wässrigen Systemen bzw. organischen Lösungsmitteln arbeiten. Ebenso treten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine Emissionsprobleme auf, da hierbei üblicherweise mit Fluiden gearbeitet wird, die diesbezüglich unproblematisch sind, wie dies noch nachfolgend ausgeführt wird. Selbst bei einem Leck in dem für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Autoklaven treten die beim Einsatz von Perchlorethylen

bekannten Umweltprobleme bzw. -gefährdungen nicht ein, da das verwendete überkritische Fluid sofort in das entsprechende Gas umgewandelt wird, während die hierin gelöste Verschmutzung als Flüssigkeit oder Feststoff anfällt. Auch sind die üblicherweise als überkritische Fluide eingesetzten Verbindungen bzw. Elemente geruchlos, so daß durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens entsprechend Geruchs- und Emissionsbelästigung nicht feststellbar sind.

Wie bereits vorstehend ausgeführt wurde, wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bei Temperaturen und/oder Drücken gearbeitet, die oberhalb der für das jeweilige System charakteristischen kritischen Temperatur bzw. des kritischen Druckes liegen. So arbeitet man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem Temperaturbereich zwischen etwa 20°C und etwa 240°C, vorzugsweise zwischen etwa 32°C und etwa 180°C, wobei sich die zuvor angegebenen oberen Temperaturen nach dem Substrat des jeweils zu reinigenden bzw. zu waschenden Teiles richten. So empfiehlt es sich beispielsweise für Wäscheite aus Wolle oder Baumwolle, die Temperaturen in einem Bereich zwischen etwa 40° bis 90° zu halten, um ein Verfilzen bzw. Einlaufen bei der Reinigung zu verhindern. Bedingt dadurch, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Trocknen im herkömmlichen Sinne der gereinigten Teile entfällt, treten ohnehin hierbei keine nennenswerten Schrumpfvorgänge auf. Bei Wäscheiteilen, die aus Synthetikfasern, wie beispielsweise Polyesterfasern oder Polyamidfasern, bestehen, wird vorzugsweise eine Behandlungstemperatur zwischen etwa 60°C und etwa 140°C ausgewählt, da hierbei derartige Wäscheite in der Konfektion vorgelagerten Veredlungsstufe in der Regel durch Thermobehandlungen dimensionsstabilisiert sind. Selbstverständlich ist es auch möglich, besonders empfindliche Wäscheite, wie beispielsweise Strick- oder Maschenwaren, bei entsprechend tieferen Temperaturen, wie beispielsweise Temperaturen zwischen etwa 32°C und etwa 45°C, zu waschen bzw. zu reinigen.

Auch der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren angewendete Druckbereich richtet sich nach dem jeweiligen Fluid. Allgemein liegt dieser Druckbereich zwischen etwa $74 \cdot 10^5$ Pa und etwa $400 \cdot 10^5$ Pa, vorzugsweise zwischen etwa $140 \cdot 10^5$ Pa und etwa $250 \cdot 10^5$ Pa, da in einem derartigen Druckbereich die maschinentechnischen Probleme bezüglich der Dichtungen noch sehr gut beherrschbar sind.

Grundsätzlich sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren alle Fluida anwendbar, die unter den vorstehend genannten Temperatur- und Druckbedingungen in ihren überkritischen Zustand überführbar sind. Besonders geeignet sind solche Fluida, die sich bereits bei geringen Temperaturen, d. h. Temperaturen zwischen etwa 30°C und etwa 100°C und bei relativ niedrigen Drücken, beispielsweise zwischen etwa $50 \cdot 10^5$ Pa und etwa $200 \cdot 10^5$ Pa in ihrem überkritischen Zustand befinden. So konnte beispielsweise festgestellt werden, daß Kohlenmonoxid oder Edelgase hierfür hervorragend geeignet sind, zumal insbesondere auch die zuletzt genannten Edelgase nicht brennbar oder toxisch sind. Besonders gute Ergebnisse konnte man bei der Anwendung von überkritischem Kohlendioxid erzielen, das zusätzlich noch die Vorteile eines relativ günstigen Herstellungspreises, einer ausgezeichneten Löslichkeit für vielerlei Verschmutzungen und eine geringe Toxizität sowie fehlende Brennbarkeit aufweist. So konnte beispielsweise festgestellt werden, daß sich eine Vielzahl von verschiedenen Verschmutzungen besonders gut und leicht bei relativ geringen Temperaturen, d. h. Temperaturen in einem Bereich zwischen etwa 32°C und etwa 80°C, und relativ niedrigen Drücken, d. h. zwischen etwa $74 \cdot 10^5$ Pa und etwa $160 \cdot 10^5$ Pa, in überkritischem Kohlendioxid entfernen ließen, wie dies nachfolgend noch die Ausführungsbeispiele belegen. Ebenso konnte festgestellt werden, daß sich bei Anwendung von überkritischem Kohlendioxid die Farben der gereinigten Teile selbst bei wiederholter Anwendung von überkritischem Kohlendioxid nicht änderten, was vielfach eine unerwünschte Erscheinung bei den bekannten Verfahren ist. Selbst bei Lederteilen, die durch die konventionellen Verfahren sehr problematisch zu reinigen sind, traten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, das als Reinigungsmedium überkritisches Kohlendioxid verwendete, keine Probleme, wie beispielsweise Verhärtungen oder Farbänderungen, auf.

Selbstverständlich ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich, anstelle von einem überkritischen Fluid eine Mischung von verschiedenen überkritischen Fluiden einzusetzen. So ist es beispielsweise möglich, ein binäres, ternäres oder quaternäres Fluidgemisch, das beispielsweise aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Edelgasen und/oder Kohlenwasserstoffen und/oder Wasser besteht, zu verwenden.

Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem überkritischen Fluid bzw. Fluidgemisch ein Reinigungsverstärker (Waschverstärker) zugesetzt. Hierdurch wird erreicht, daß bestimmte Verschmutzungen noch besser und schneller entfernt werden können, wobei vorzugsweise diese Reinigungsverstärker auf die jeweiligen Verschmutzung abgestimmt werden. So haben sich beispielsweise polare Reinigungsverstärker, insbesondere hydroxylgruppenhaltige Reinigungsverstärker, besonders gut zur Entfernung von polaren Verschmutzungen erwiesen. Auch der Zusatz von etwa 4% Wasser zu dem überkritischen Fluid bzw. Fluidgemisch hat gezeigt, daß insbesondere polare Verschmutzungen besonders schnell und schonend entfernt werden konnten. Auch der Zusatz von Tensiden als Reinigungsverstärker ergab für gewisse Verschmutzungen eine Verbesserung der Reinigungswirkung des überkritischen Fluid bzw. Fluidgemisches. Hierfür werden vorzugsweise anionische und/oder insbesondere nichtionische Tenside der an sich bekannten Strukturen, wie beispielsweise Alkylbenzolsulfate, -sulfonate, lineare Alkylsulfate, -sulfonate, ethoxylierte Alkylphenole und/oder thoxylisierte Fettalkohole, jeweils allein oder in Mischungen eingesetzt.

Üblicherweise werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die vorstehend genannten polaren Reinigungsverstärker in einer Konzentration zwischen etwa 2 Vol.-% und etwa 10 Vol.-% und die vorstehend aufgeführten tensidartigen Reinigungsverstärker in einer Konzentration zwischen etwa 0,1 Vol.-% und etwa 4 Vol.-%, jeweils bezogen auf die Menge des überkritischen Fluids bzw. Fluidgemisches, eingesetzt. Bei Reinigungssteinen, die besonders stark mit polaren Verschmutzungen verschmutzt sind, kann die Konzentration der vorstehend genannten Reinigungsverstärker auf insgesamt etwa 20 Vol.-%, bezogen auf die Menge des überkritischen Fluids, erhöht werden.

Abhängig von der jeweiligen Arbeitsweise kann das Flottenverhältnis bei dem erfindungsgemäßen Verfahren variiieren. Üblicherweise wird hierbei in einem Flottenverhältnis zwischen 1 : 5 bis 1 : 50, vorzugsweise etwa 1 : 10 bis etwa 1 : 30, gearbeitet, wobei wegen des ausgezeichneten Lösungsvermögens des überkritischen Fluids kürzere Flottenverhältnisse, beispielsweise zwischen etwa 1 : 5 bis etwa 1 : 15 zu hervorragenden Reinigungsergebnissen führen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich anwendbar. Bei der kontinuierlichen Anwendung werden die zu reinigenden Teile durch eine Reihe von hintereinander angeordneten Reinigungsabteilen geführt, wobei die Teile für eine gewisse Zeit, d. h. zwischen etwa 2 Minuten und etwa 30 Minuten, vorzugsweise

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- zwischen etwa 2 Minuten und etwa 8 Minuten, in jedem Reinigungsabteil verbleiben. Das überkritische Fluid wird hierbei im Gegenstrom zu den zu reinigenden Teilen geführt. Aus dem ersten Reinigungsabteil wird das mit den Verschmutzungen beladene Fluid kontinuierlich oder diskontinuierlich abgezogen und anschließend einem noch nachfolgend beschriebenen Reinigungsverfahren unterworfen und danach als gereinigtes überkritisches Fluid dem letzten Reinigungsabteil zugeführt. Um die erforderlichen hohen Drücke zu erreichen, empfiehlt es sich, eine derartige kontinuierliche Reinigung in einem entsprechend großvolumigen Autoklaven durchzuführen, so daß alle Reinigungsabteile sowie die hierfür notwendigen Antriebsaggregate und ggf. auch die Reinigungseinrichtungen für das überkritische Fluid innerhalb des Autoklaven angeordnet sind.

- Bei der diskontinuierlichen Reinigung werden die zu reinigenden Teile beispielsweise in einen entsprechenden Behälter, insbesondere in eine Reinigungstrommel eingebracht, die teilweise in das überkritische Fluid eintaucht. Durch eine Drehung der Reinigungstrommel gelangen die Reinigungsteile zeitlich begrenzt mit dem Fluid in Kontakt, wobei das Fluid kontinuierlich oder diskontinuierlich abgezogen und entsprechend von den Verschmutzungen gereinigt wird. Auch hierbei empfiehlt es sich, die Reinigungstrommel sowie den darunter angeordneten Fluidbehälter, die Antriebsaggregate für die Reinigungstrommel sowie ggf. Reinigungseinrichtungen für das Fluid innerhalb eines entsprechend großvolumig ausgebildeten Autoklaven anzutragen.

- Zur Reinigung des bei dem erfundungsgemäßen Verfahren verwendeten Fluids bzw. Fluidgemisches bestehen mehrere Möglichkeiten. So können beispielsweise die Verschmutzungen aus dem Fluid durch Adsorption entfernt werden, wobei hierbei das beladene Fluid vorzugsweise durch entsprechende Filter abgepumpt wird. Als Filter können dabei beispielsweise Kohle-, Kieselgel-, Kieselgur-, Zeolithe und/oder Aluminiumoxidfilter verwendet werden. Ferner besteht die Möglichkeit, durch eine Druck- oder Temperaturerniedrigung bzw. eine Volumenvergrößerung das Fluid zu reinigen, wobei hierbei das überkritische Fluid in das entsprechende Gas umgewandelt und als solches aus der Reinigungseinheit entfernt wird. Die Verschmutzung kann dann als fester oder flüssiger Schmutz aus der Reinigungseinheit abgezogen werden, während das gereinigte Gas durch eine Temperatur und/oder Druckerhöhung bzw. Volumenverringerung wieder in den überkritischen Zustand geführt und erneut verwendet werden kann.

- Weitere vorteilhafte Ausführungsformen des erfundungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben. Das erfundungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

- Ein gereinigtes, fixiertes Polyesterstandardgewebe mit einem Flächengewicht von 140 g wurde mit Rotwein, Olivenöl, Vakuumpumpenöl, Butter, Kaffee, Paraffin, rotes Kerzenwachs, sowie einer Mischung von 95% eines flüssigen Paraffins mit 5% Graphit als Modellschmutz imprägniert. Hierbei betrug die jeweilige Schmutzauflage 2 Gew.-%.

Die so mit den verschiedenen Modellschmutzsubstanzen beladenen Gewebe wurden in einem Laboraufbau in einem Flottenverhältnis von 1 : 10 unter mechanischer Bearbeitung in überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 40°C und einem Druck von $100 \cdot 10^5$ Pa während 2, 5 und 10 Minuten gereinigt.

Zur Gewinnung von Vergleichsversuchen wurden unter gleichen Bedingungen die zuvor beschriebenen standardgemäß verschmutzten Gewebe in Perchlorethylen drucklos während 2, 5 und 10 Minuten gereinigt, wobei eine Temperatur von etwa 20°C ausgewählt wurde.

Nach der Reinigung wurden die Restschmutzkonzentrationen für die Verschmutzungen Olivenöl, Vakuumpumpenöl, Butter, Paraffin, rotes Kerzenwachs und Paraffin-Graphit Gemisch durch Extraktion nach DIN 54 278 und für die Modellschmutzsubstanzen Rotwein, Kaffee, rotes Kerzenwachs sowie Paraffin-Graphit farbmetrisch gemessen und der Wirkungsgrad nach folgender Formel ermittelt:

$$W = \frac{C_A - C_E}{C_A} \times 100 ,$$

- mit
 W Wirkungsgrad,
 C_A Anfangskonzentration,
 C_E Endkonzentration.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Wirkungsgrade für die einzelnen Modellschmutzsubstanzen wiedergegeben.

55

60

65

Modellschmutz**Reinigungsmedium**

	Überkritisches CO ₂			Perchlorylen		
	t=2	t=5	t=10	t=2	t=5	t=10

Rotwein	90%*	92%*	92%*	50%***	52%***	53%***
Olivenöl	95%	93%	98%	90%	91%	93%
Vakuumpumpenöl	95%	97%	98%	90%	91%	95%
Butter	96%	98%	99%	90%	89%	93%
Kaffee	75%*	77%*	79%*	65%**	67%**	69%**
Paraffin	97%	98%	98%	91%	92%	92%
rotes Kerzenwachs	94%	92%	94%	89%	90%	90%
95% Paraffin 5% Graphit	92%*	92%*	93%*	83%**	84%**	84%**

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Beispiel 2

Die vorstehend in der Tabelle 1 wiedergegebenen Ergebnisse belegen eindeutig, daß das überkritische Kohlendioxid bei allen Modellschmutzsubstanzen eine wesentlich bessere Reinigungswirkung hat. Obwohl bei den Verschmutzungen Rotwein, Kaffee und Paraffin-Graphit der Wirkungsgrad des überkritischen Kohlendioxids recht gut war, zeigten die gereinigten Proben noch eine leicht rötliche, braune bzw. graue Anschmutzung. Von daher wurde in dem nachfolgend beschriebenen Ausführungsbeispiel 2 im überkritischen Kohlendioxid ein Reinigungsverstärker beigegeben.

Das zuvor beschriebene Polyestergewebe wurde in der gleichen Höhe mit den Modellschmutzsubstanzen Rotwein, Kaffee und einem Gemisch aus 95% Paraffin mit 5% Graphit imprägniert.

Die so behandelten Gewebeproben wurden unter den vorstehenden Bedingungen mit überkritischem Kohlendioxid, das als Reinigungsverstärker 2 Vol.-% Wasser und 2 Gew.-% (bezogen auf die Wassermenge) eines linearen Alkylbenzolsulfonats enthielt, behandelt. Parallel hierzu wurden gleich verschmutzte Gewebe in Perchlorylen, das die vorstehend beschriebenen Reinigungsverstärker enthielt, gereinigt.

Nach einer Gesamtreinigungszeit von 5 Minuten wurde der Wirkungsgrad nach der vorstehend wiedergegebenen Formel ermittelt. Gleichzeitig wurden die gereinigten Proben visuell ausgewertet. Die Ergebnisse dieses Beispiels sind in der beigefügten Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

	Modellschmutz	Reinigungsmedium	
		Überkritisches CO₂ + Reinigungsverstärker	Perchlorylen + Reinigungsverstärker
10	Rotwein	97%	60%**
	Kaffee	92%	75%*
	95% Paraffin	92%	84%**
15	5% Graphit		

* farbig

** deutlich farbig

Die mit Perchlorylen unter Zusatz der vorstehend angegebenen Reinigungsverstärker gereinigten Gewebe waren alle noch farbig bis deutlich farbig, während die entsprechenden Vergleichsgewebe, die mit überkritischem Kohlendioxid unter Zusatz des vorstehend genannten Reinigungsverstärkers behandelt worden waren, visuell keinerlei Verschmutzungen mehr zeigten.

In dem mit Perchlorylen gereinigten Polyester gewebe wurde gaschromatografisch die Perchlorylenkonzentration nach der Reinigung gemessen. Sie betrug nach einer Reinigungszeit von 2 Minuten 1 Gew.-%, nach einer Reinigungszeit von 5 Minuten 1,5 Gew.-% und nach einer Reinigungszeit von 10 Minuten 1,9 Gew.-%.

30 Beispiel 3

25 willkürlich ausgewählte, bedruckte oder gefärbte Gewebe- oder Gewirkeproben wurden unter den vorstehend in Beispiel 2 wiedergegebenen Bedingungen während 10 Minuten in überkritischem Kohlendioxid und vergleichsweise hierzu in Perchlorylen gereinigt, wobei beide Behandlungsmedien die vorstehend wiedergegebenen Reinigungsverstärker aufwiesen. Dieser Versuch wurde 30 mal wiederholt und anschließend farbmétrisch die Farbänderung bewertet. Hierbei konnte festgestellt werden, daß alle mit Perchlorylen behandelten Proben eine Farbtonverschiebung und insbesondere eine deutliche Farbaufhellung, die zwischen etwa 30% und etwa 50% lag, zeigten, während die entsprechenden Vergleichsmuster, die mit überkritischem Kohlendioxid gereinigt waren, keine Farbänderungen sondern lediglich eine geringe Farbaufhellung bis max. etwa 5% aufwiesen.

40 Auffallend bei den vorstehend beschriebenen Vergleichsversuchen war ferner, daß die in überkritischem Kohlendioxid gereinigten Proben wesentlich geringer verknittert waren als die in Perchlorylen behandelten Muster. Ferner wurde festgestellt, daß mit Buttersäure verschmutzten Gewebe nach einer Reinigung mit Perchlorylen deutlich noch nach Buttersäure rochen, was bei den Geweben, die mit überkritischem Kohlendioxid behandelt waren, nicht der Fall war.

45 Weiterhin fiel bei der Reinigung in überkritischem Fluid auf, daß Mikroorganismen, insbesondere Bakterien, bei der Wiederaufbereitung des verschmutzten Fluids zerstört werden, so daß die mit dem überkritischen Fluid behandelten Reinigungsteile gleichzeitig bei der Reinigung desinfiziert werden.

Ferner konnte festgestellt werden, daß die Effektivtemperatur der Reinigung mit überkritischen Fluida im Vergleich zu der in wäßrigen Systemen etwa 20%-30% niedriger liegt.

50 Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen bzw. Waschen von Bekleidungsstücken, Heimtextilien, Teppichen oder dgl., bei denen man diese zur Entfernung von Verschmutzungen in einem Reinigungs- bzw. Waschmedium, ggf. unter Einwirkung einer mechanischen Bearbeitung behandelt, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reinigungs- oder Waschmedium ein überkritisches Fluid verwendet, wobei bei Temperaturen zwischen etwa 20°C und etwa 240°C und/oder einem Druck zwischen etwa $74 \cdot 10^5$ Pa und etwa $400 \cdot 10^5$ Pa gereinigt bzw. gewaschen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen zwischen etwa 32°C und etwa 180°C reinigt bzw. wäscht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Druck zwischen etwa 140 bar und etwa $250 \cdot 10^5$ Pa reinigt bzw. wäscht.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als überkritisches Fluid Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und/oder Edelgase verwendet.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man dem überkritischen Fluid Wasch- bzw. Reinigungsverstärker zusetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasch- bzw. Reinigungsverstärker polare Substanzen einsetzt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasch- bzw. Reinigungsverstärker Wasser und/oder eine andere Hydroxyl-Gruppen enthaltende Verbindung verwendet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man dem überkritischen Fluid ein Tensid oder mehrere Tenside, vorzugsweise nichtionische und/oder anionische Tenside, zusetzt.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wasch- bzw. Reinigungsverstärker zwischen etwa 2 Vol.-% und etwa 10 Vol.-% und/oder das Tensid bzw. die Tenside zwischen etwa 1 Gew.-% und etwa 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge des überkritischen Fluids, einsetzt. 5
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das überkritische Fluid in einem Flottenverhältnis zwischen 1 : 5 bis 1 : 50, vorzugsweise etwa 1 : 10 bis etwa 1 : 30, anwendet.
11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bekleidungsteile, Heimtextilien, Teppiche o. dgl. in das überkritische Fluid einbringt und dort während etwa 2 Minuten bis etwa 60 Minuten, vorzugsweise zwischen etwa 2 Minuten und etwa 20 Minuten, mit dem Fluid behandelt und dabei das mit der Verschmutzung beladene Fluid kontinuierlich oder diskontinuierlich reinigt. 10
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verschmutzung aus dem Fluid durch Adsorption entfernt.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fluid durch Expansion reinigt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das gereinigte Fluid erneut zum Waschen bzw. Reinigen einsetzt. 15
15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Durchführung des Verfahrens die Temperatur, den Druck und/oder das Volumen verändert.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bekleidungsteile, Heimtextilien, Teppiche o. dgl. zunächst nur mit dem überkritischen Fluid reinigt und erst später den Wasch- bzw. Reinigungsverstärker und/oder das Tensid bzw. die Tenside zusetzt. 20
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wasch- bzw. Reinigungsverstärker und/oder das Tensid bzw. die Tenside nach etwa 2 Minuten bis etwa 10 Minuten zusetzt.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -